



**Eur päisches Patentamt  
Eur pean Patent Office  
Offic eur péen des brevets**

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 106 234  
A1

6

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83109734.0

⑥1 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 10 M 1/36  
E 21 B 41/02, C 23 F 11/14

② Anmeldetag: 29.09.83

③0) Priorität: 07.10.82 DE 3237109

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
25.04.84 Patentblatt 84/17

84 Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Oppenlaender, Knut, Dr.  
Otto-Dill-Straße 23  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Stork, Karl, Dr.  
Reutersgarten 1  
D-6340 Lampertheim (DE)

72 Erfinder: Barthold, Klaus, Dr.  
Paulusbergstrasse 4  
D-6800 Mannheim 51 (DE)

#### 54 Verwendung von Aminsalzen von Maleinamidsäuren als Inhibitoren gegen die Korrosion von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S in Wasser-in-ÖL-Emulsionen.

(57) Verwendung von Aminsalzen von Maleinamidsäuren  
der Formel I



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Alkenylreste bedeuten und R<sup>3</sup> für Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenylrest steht, als Inhibitoren gegen die durch H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> hervorgerufene Metallkorrosion in Wasser-in-Öl-Emulsionen.

2

EP 0 106 234

Croydon Printing Company Ltd.

Verwendung von Aminsalzen von Maleinamidsäuren als Inhibitoren gegen die Korrosion von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in Wasser-in-Öl-Emulsionen

05 Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Aminsalze von Maleinamidsäuren als Inhibitoren, die gegen die Korrosion durch  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  ("Sauer-gas") beim Transport und Lagern von Rohölen, die im allgemeinen als Was-  
ser, insbesondere Salzwasser-in-Öl-Emulsionen vorliegen, wirken.

10 Es ist bekannt und geübte Praxis, bei der Ölförderung, dem Transport und der Lagerung des Öls durch Injizieren eine Lösung oder Dispersion von Korrosionsinhibitoren in das Öl einzubringen, so daß sich auf der Ober-fläche der mit dem Öl in Berührung kommenden Metallteile eine Schutz-schicht ausbildet.

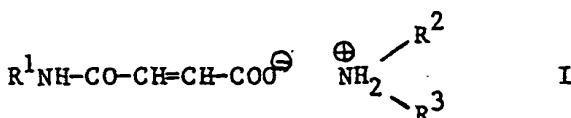
15

Für diese Zwecke sind bisher bestimmte Imidazolinsalze vorgeschlagen wor-den (DE-A 28 46 979), die aber gerade gegen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  noch nicht genü-gend wirksam sind.

20 Aus der DE-C 11 49 843 sind bestimmte Malein- oder Bernsteinsäurehalb-amide oder Aminsalze davon als Zusatzmittel für Brennstoffe und Schmier-öle bekannt, die gegen Sedimentbildung, Siebverstopfung und Rosten, z.B. in Rohrleitungen, wirksam sind. Sie wirken somit antikorrosiv gegen Sauer-stoff. Hinweise darauf, daß diese Verbindungen auch gegen die Korrosion 25 wirksam sind, die durch  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  in Wasser-in-Öl-Emulsionen hervorge-rufen wird, finden sich in der genannten Publikation nicht.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung, noch bessere Inhibitoren gerade 30 gegen die letztgenannte Korrosionsform, Korrosion durch  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  in Wasser-in-Öl-Emulsionen, zu finden, wurde mit Aminsalzen von Maleinamid-säuren der Formel I

35



erreicht, in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_8$  - bis  $\text{C}_{18}$  -Alkyl- oder Alkenylreste bedeuten und  $\text{R}^3$  für Wasserstoff, einen  $\text{C}_1$  - bis  $\text{C}_{18}$ -Aikyl- oder einen  $\text{C}_2$  - bis  $\text{C}_{18}$ -Alkenylrest steht.

40

Dieser Befund ist überraschend, wenn man sich vergegenwärtigt, daß Korro-sionen durch Sauerstoff mit Korrosionen durch  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  nicht vergleich-bar sind, und deshalb auch verschiedenartige Inhibitoren zu ihrer Bekämp-fung notwendig sind.

Die den erfindungsgemäß zu verwendenden Salzen zugrundeliegenden Maleinamidsäuren erhält man in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit einem primären  $C_8$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl- oder Alkenylamin im Molverhältnis 1:1 bei 70 bis 100°C. Als primäre Amine kommen alle innerhalb dieser Grenzen definierten Amine in Betracht, z.B. geradkettiges oder verzweigtes Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecylamin, die jeweiligen entsprechenden Alkenylamine, sowie Gemische dieser Amine. Besonders bevorzugt, da am besten zugänglich, sind n-Octylamin, Tridecylamin und Octadecylamin.

Die erhaltenen Amidsäuren der definitionsgemäß Formel III



15

werden anschließend mit primären oder sekundären Aminen der Formel II



20

bei 70 bis 100°C zu den Aminsalzen der Formel I umgesetzt, wobei  $R^2$  und  $R^3$  die obengenannte Bedeutung besitzen.

25 Als Amine der Formel II können alle obengenannten zur Herstellung der Amidsäure geeigneten primären Amine eingesetzt werden ( $R^3 = H$ ). Außerdem können sekundäre Amine zum Einsatz gelangen, bei denen  $R^3$  einen  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl- oder  $C_2$ - bis  $C_{18}$ -Alkenylrest bedeutet. Vorzugsweise wählt man in diesem Falle jedoch, wegen der besseren Zugänglichkeit solche Amine, 30 bei denen  $R^2$  und  $R^3$  identisch sind, d.h. jeweils die gleichen  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl- oder Alkenylgruppen gebunden enthalten. Hierbei sind ebenfalls alle  $C_8$ - bis  $C_{18}$ -Dialkyl- oder Dialkenylamine wie geradkettiges oder verzweigtes Dioctyl-, Dinonyl-, Didecyl-, Diundecyl-, Didodecyl-, Ditri-decyl-, Ditetradecyl-, Dipentadecyl-, Dihexadecyl-, Diheptadecyl- oder 35 Dioctadecylamin oder deren Gemische einsetzbar. Technisch von besonderem Interesse sind Dioctyl-, Tritidecyl- und Dioctadecylamin.

Die Umsetzung erfolgt zweckmäßigerweise in einem Molverhältnis Maleinamidsäure zu Amin von 1:1.

40

Falls das dem Salz zugrundeliegende Amin ein primäres Amin darstellt und mit dem zur Herstellung der Amidsäure zugrundeliegenden identisch ist ( $R^2 = R^1$ ,  $R^3 = H$ ), so kann die Herstellung der Salze in einer Stufe erfolgen, d.h. man setzt dann Maleinsäureanhydrid mit dem gewünschten Amin bei 05 70 bis 100°C im Molverhältnis 1:2 um.

Die erhaltenen Aminsalze sind ausgezeichnete Inhibitoren gegen die durch  $H_2S$  und  $CO_2$  hervorgerufene Korrosion in Wasser-in-Öl-Emulsionen, insbesondere in Salzwasser-in-Öl-Emulsionen.

10

Eine in manchen Fällen gesteigerte Wirkung erhält man, wenn den Salzen der Amidsäuren noch die entsprechenden freien Amine der Formel II zugesetzt sind. Solche Mischungen erhält man zweckmäßigerweise durch Umsetzung der freien Maleinamidsäure mit überschüssigen Mengen an Amin. Der Überschuß kann so groß sein, daß das Molverhältnis Maleinamidsäure zu Amin vorzugsweise bis 1:3 beträgt, was im fertigen Aminsalz/Amin-Gemisch einem Molverhältnis Aminsalz zu Amin bis 1:2 entspricht. Wenn das für die Salzbildung verwendete Amin mit dem zur Herstellung der Amidsäure zugrundeliegenden identisch ist ( $R^2 = R^1$ ,  $R^3 = H$ ), kann man Maleinsäureanhydrid direkt mit einem entsprechenden Überschuß an primärem Amin umsetzen, wobei das Molverhältnis Maleinsäureanhydrid zu Amin vorzugsweise bis 1:4 beträgt. Dies entspricht im fertigen Gemisch wiederum einem Molverhältnis Aminsalz zu Amin bis 1:2.

25 Steigerungen der Wirkung können auch eintreten, wenn den Aminsalzen noch zusätzlich freie Maleinamidsäure der Formel III zugemischt wird, wobei die zusätzliche Maleinamidsäure von der, den Aminsalzen zugrundeliegenden Maleinamidsäuren verschieden sein kann. Vorzugsweise werden jedoch identische Maleinamidsäuren zugesetzt. Das Molverhältnis Aminsalz zu Maleinamidsäure beträgt vorzugsweise bis 1:2.

Wenn man dem Aminsalz/Amin-Gemisch noch zusätzlich Maleinamidsäure zugesetzt, erhält man in manchen Fällen ebenfalls eine Steigerung der Inhibitorkwirkung, obwohl rein formal gesehen, dabei entweder wieder das reine 35 Aminsalz oder eines der o.g. Gemische entstehen sollte.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Aminsalze bzw. die vorstehend beschriebenen Mischungen können direkt dosiert oder vorzugsweise (zur besseren Dosierung) mit einem Lösungsmittel, wie Xylol oder Toluol, gebrauchs-40 fertig verdünnt werden.

Den Inhibitoren können im übrigen noch andere, bisher bekannte Inhibitoren, wie Umsetzungsprodukte aus Ölsäure und Diethylentriamin zugemischt werden, was in manchen Fällen verbesserte Effekte ergibt.

05 Die so erhaltenen Inhibitoren bieten einen ausgezeichneten Schutz gegen  $H_2S$ - und  $CO_2$ -Korrosion. Man setzt sie je nach Provenienz bzw. Zusammensetzung der Rohölemulsion - bezogen auf die Emulsion - in Mengen von 10 bis 1000 ppm zu.

10 Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiele

Zur Prüfung der Inhibitorkompositionen wurde ein dynamischer Test (sog. 15 "Wheel-Test") durchgeführt, eine Methode, womit die Korrosionsinhibitoren für die Erdöl- und Erdgasförderung getestet werden.

Als Testcoupons wurden Stahlbleche der Abmessungen 130 mm x 10 mm x 1 mm gewählt. Diese Blechstreifen wurden geschmiedet, mit Toluol entfettet 20 und gewogen. Als Testmedium diente Testbenzin, das Salzwasser mit 3 Gew.% NaCl - bezogen auf Wasser - emulgiert enthielt. Die Emulsion enthielt 50 Gew.% Salzwasser und war mit  $H_2S$  +  $CO_2$  gesättigt.

Dann wurden 250 ppm - bezogen auf das Gewicht der Emulsion - an Inhibitor 25 zugesetzt.

Die entfetteten und gewogenen Bleche wurden anschließend in die Emulsionen eingebracht und bei 80°C 16 Stunden einer mechanischen Bewegung (40 Upm mittels einer die Testgefäß drehenden Welle) unterzogen.

30 Die Testblechstreifen wurden anschließend mit einer inhibierten Säure gereinigt, entfettet und nach Trocknung zur Bestimmung des Gewichtsverlustes gewogen. Die Auswertung erfolgte im Vergleich zum Blindwert (Vergleich ohne Inhibitorzusatz).

35 Aus den Ergebnissen der Wägungen wurde die Geschwindigkeit der Korrosion und daraus der prozentuale Korrosionsschutz Z errechnet:

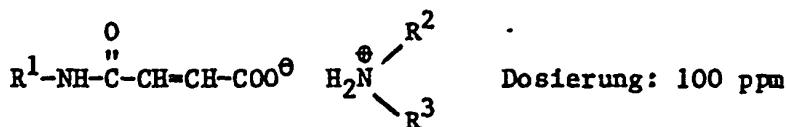
$$Z = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \cdot 100 [\%]$$

40

wobei  $G_0$  die Geschwindigkeit der Korrosion ohne Inhibitor und  $G_1$  die Geschwindigkeit mit Inhibitor bedeuten.

Die Ergebnisse sind aus den folgenden Tabellen ersichtlich:

Tabelle



Beispiel  $\text{R}^1$   $\text{R}^2$   $\text{R}^3$  Korrosionsschutz z [%] bei Korrosion von  
 $\text{CO}_2$   $\text{H}_2\text{S}$   $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  (1:1 (Gew))

1	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	H	94	78	85
2	"	"	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	89	75	81
3	"	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	H	86	72	79
4	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	H	92	76	83
5	"	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	H	90	79	82
6	"	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	H	82	71	75
7	"	"	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	80	67	78
8	"	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	78	66	76
9	"	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	72	66	76
10	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	H	72	61	69
11	"	"	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	75	68	70
12	"	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	H	78	72	75
13	"	"	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	82	75	76
14	"	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	H	79	72	78
15	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	H	82	69	72
16	"	"	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	84	68	72
17	"	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	80	74	79

Vergleichsbeispiel nur mit  $\text{R}^1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{NH}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$

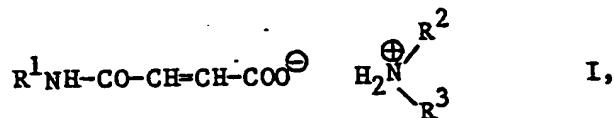
$\text{R}^1 =$

a	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	71	10	35
b	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	42	0	0
c	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	67	15	12

Patentansprüche

## 1. Verwendung von Aminsalzen von Maleinamidsäuren der Formel I

05



in der  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und  $C_8$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl- oder Alkenylreste bedeuten und  $R^3$  für Wasserstoff, einen  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl- oder einen  $C_2$ - bis  $C_{18}$ -Alkenylrest steht, als Inhibitoren gegen die durch  $H_2S$  und  $CO_2$  hervorgerufene Metallkorrosion in Wasser-in-Öl-Emulsionen.

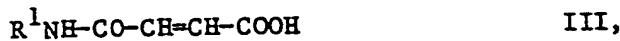
## 15 2. Verwendung von Aminsalzen gemäß Anspruch 1 in Mischung mit Aminen der Formel II

20



## Amidsäuren der Formel III

25



wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen, und jeweils das Molverhältnis Aminsatz zu Amin und Aminsatz zu Amidsäure bis 1:2 beträgt.

30



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)		
A	EP-B-0 002 780 (BASF) *Patentansprüche 1,2*	1	C 10 M 1/36 E 21 B 41/02 C 23 F 11/14		
A	--- FR-A-2 427 400 (SNAMPROGETTI) *Patentanspruch 1; Seite 2, Absatz 1*	1			
A	--- EP-A-0 065 191 (BASF) *Patentanspruch*	1			
D, A	--- DE-B-1 149 843 (MOBIL OIL) *Patentansprüche 1,2*	1			
	-----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. *)		
			C 10 M E 21 B C 23 F		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.					
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 13-12-1983	Prüfer ROTS AERT L.D.C.			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
A : technologischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung					
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorie d. Grundsatz					